

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Process for the production of a lightfast and colorfast composite plastic part

Patent number: FR2527213
Publication date: 1983-11-25
Inventor: KNIPP ULRICH; RICHARTZ ADOLF; REICHMANN WOLFGANG
Applicant: BAYER AG (DE)
Classification:
- **international:** C08G18/14; C08G18/30; C08G18/40; B29D27/00; B32B5/32; B32B27/40; C08J9/08
- **european:** B29C67/22B14, C08J9/00L83, B29C44/04
Application number: FR19830008303 19830519
Priority number(s): DE19823219039 19820519

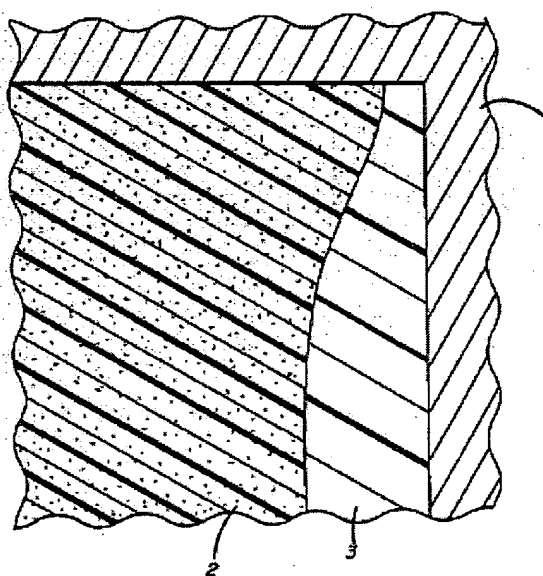
Also published as:



US4539166 (A1)
JP58210936 (A)

Abstract not available for FR2527213
Abstract of correspondent: **US4539166**

A first reaction mixture, prepared from (a) aromatic isocyanates with isocyanate contents of from 5 to 50%, and (b) compounds with molecular weights of from 32 to 10,000 which contain at least two isocyanate-reactive hydrogen atoms, in an equivalent ratio of component "a" to component "b" of 0.8:1 to 5:1, from 0.1 to 20% of a blowing agent and, optionally, other known additives, is introduced into a closed mold with a rigid cavity. After this mixture has become resistant to permeation, but is still compressible, a second reaction mixture, prepared from (c) aliphatic and/or cycloaliphatic polyisocyanates having isocyanate contents of from 5 to 50% and (d) compounds with molecular weights of from 32 to 10,000 which contain at least two isocyanate-reactive hydrogen atoms, in an equivalent ratio of component "c" to component "d" of from 0.8:1 to 5:1, an internal mold release agent and optionally blowing agents and other additives, is introduced into the mold, such that the second mixture surrounds the first mixture and compresses it. A third, optional, reaction mixture, the same as or different from the second mixture, may also be employed in a manner similar to the introduction of the second mixture. The final composite plastic part releases smoothly from the mold and evidences good lightfast and colorfast properties.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 527 213

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 83 08303

(54) Procédé de préparation d'une pièce composite en matière plastique cellulaire présentant des groupes uréthannes ou isocyanurates, ou uréthannes et isocyanurates, et solides à la lumière et de couleur stable.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). C 08 G 18/14; B 29 D 27/00; B 32 B 5/32, 27/40;
C 08 G 18/14, 18/30, 18/40; C 08 J 9/08.

(22) Date de dépôt..... 19 mai 1983.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : DE, 19 mai 1982, n° P 32 19 039.5.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 47 du 25-11-1983.

(71) Déposant : Société dite : BAYER AKTIENGESELLSCHAFT. — DE.

(72) Invention de : Adolf Richartz, Wolfgang Reichmann et Ulrich Knipp.

(73) Titulaire :

(74) Mandataire : Cabinet Beau de Loménie,
55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

L'invention concerne un procédé pour préparer une pièce composite en matière plastique cellulaire présentant des groupes uréthanes et/ou isocyanurates, stable aux intempéries, solide à la lumière et de couleur stable, par introductions successives de plusieurs mélanges réactionnels, conduisant à une pièce composite en matière plastique, dans un moule fermé à cavité invariable, avec fixation par adhérence et formation de couches des mélanges réactionnels ayant réagi. On peut éviter ainsi les mesures onéreuses et compliquées de traitement subséquent, comme l'enlèvement de l'agent de démoulage par un bain de vapeur de solvant et un vernissage subséquent. Un vernissage préalable dans le moule disparaît également.

On connaît déjà des procédés pour préparer des pièces composites en matière plastique, comportant par exemple un noyau ou coeur cellulaire et une couche massive de couverture.

Le document DE-B-2 127 582 décrit un procédé devant conduire, par l'introduction successive dans le temps de plusieurs substances de départ dans un moule fermé à cavité invariable, à des pièces composites cellulaires comportant des surfaces compactes sans défaut. On utilise pour cela au moins un premier remplissage de matière plastique pouvant mousser et un second remplissage d'une matière plastique pouvant ou non mousser, le second remplissage formant la surface avec compression du premier remplissage. On choisit l'intervalle de temps de manière que le second remplissage ne pénètre plus dans le premier mais le comprime, selon leur masse et leur volume, en formant avec ce premier remplissage une bonne structure physicochimique.

Ainsi, l'injection d'une matière plastique contenant un porogène dans une matière plastique sans cet agent porogène, ainsi que l'élargissement de la cavité du moule par une "respiration" éventuelle de ce moule (DE-B-2 442 227) pour obtenir un objet composite en matière plastique, ne sont plus nécessaires. On décrit dans DE-B-2 127 582, dans trois exemples de réalisation, en plus de combinaisons de matières plastiques du type polyuréthane avec des matières plastiques obtenues par polymérisation et polycondensation, en particulier des combinaisons de matières plastiques

du type polyuréthane de structure et de dureté différentes. Les exemples de réalisation se limitent à la description du processus d'emplissage de la cavité du moule, le nombre et la position des têtes de mélange utilisées pouvant varier d'un cas à l'autre.

- 5 Dans la description très détaillée du procédé connu, il manque des données concernant le démoulage de la pièce composite en matière plastique, notamment lorsqu'on utilise des matières premières comportant notamment des générateurs réactifs de polyuréthane conduisant à des pièces composites en matière plastique
- 10 cellulaire solides à la lumière ou de couleur stable. Il est seulement précisé que la pièce composite provenant des premier et second remplissages possède la forme et les dimensions de la cavité du moule, et qu'après formage la pièce composite est retirée du moule.

- Il s'est cependant avéré maintenant que lors de la
- 15 préparation de pièces composites en matière plastique cellulaire, solides à la lumière, de couleur stable, stables aux intempéries, par combinaison de matières plastique du type polyuréthane selon l'enseignement de DE-B-2 127 582, le démoulage de la pièce composite n'est possible qu'en endommageant cette pièce composite, car il se
- 20 produit une adhérence entre la surface de la cavité du moule et celle de la pièce composite.

- C'est ainsi que l'on ne peut pas retirer de la cavité du moule, sans endommager la pièce composite, des pièces composites obtenues à partir d'un premier remplissage par un polyuréthane
- 25 moussable formant une mousse à peau intégrée qui, en raison de sa dureté, devrait faciliter le démoulage, et par un second remplissage en une matière plastique de type polyuréthane moussable ou non moussable, résistant à la lumière, de couleur stable, stable aux intempéries.

- 30 La présente invention vise à proposer un procédé pour préparer une pièce composite en matière plastique cellulaire présentant des groupes uréthanes et/ou isocyanurates, solide à la lumière, de couleur stable, stable aux intempéries, procédé dans lequel il ne se produit pas de difficultés lors du démoulage. La
- 35 présente invention résout ce problème.

- La présente invention concerne un procédé pour préparer une pièce composite en matière plastique cellulaire présentant des groupes uréthannes et/ou isocyanurates, solide à la lumière et de couleur stable, par introductions successives dans le temps de plusieurs mélanges réactionnels, conduisant à une pièce composite en matière plastique, dans un moule fermé à cavité invariable, avec fixation par adhérence et formation de couches des mélanges ayant réagi, au moins une couche ayant complètement formé de la mousse, procédé selon lequel, après introduction d'un premier remplissage formé d'un mélange réactionnel moussable, on introduit dans le moule un second et éventuellement un troisième remplissage en un mélange réactionnel éventuellement moussable, avec compression du premier remplissage et fixation par adhérence et formation de couche sur ce premier remplissage, lorsque ce premier remplissage a atteint un état lui permettant déjà de ne pas se laisser traverser mais étant encore compressible, procédé caractérisé en ce que :
1. On utilise comme mélange réactionnel formant la charge de premier remplissage un mélange réactionnel constitué de a) des polyisocyanates aromatiques ayant une teneur en NCO de 5 à 50 % en poids, b) des composés comportant au moins deux atomes d'hydrogène pouvant réagir avec l'isocyanate et d'un poids moléculaire compris entre 32 et 10 000, selon un rapport entre équivalents de a) et de b) compris entre 0,8:1 et 5:1, et c) éventuellement des adjuvants et additifs usuels, mélange auquel on a ajouté comme porogène un composé fournissant CO_2 , présent en une quantité de 0,1 à 20 % en poids (par rapport au mélange réactionnel) en présence d'un agent interne et/ou externe de démoulage, et
 2. on utilise comme mélange réactionnel des second et éventuellement troisième remplissage un mélange formé de a) des polyisocyanates aliphatiques et/ou cycloaliphatiques ayant une teneur en NCO de 10 à 50 % en poids, b) des composés comportant au moins deux atomes d'hydrogène pouvant réagir avec les isocyanates, d'un poids moléculaire compris entre 32 et 10 000, selon un rapport entre les équivalents de a) et de b) compris entre 0,8:1 et 5:1, et c) éventuellement des adjuvants et additifs usuels et éventuellement des agents porogènes, mélange auquel on a ajouté un agent interne

de démoulage, qui consiste en des polysiloxanes, des hydroxy-polysiloxanes ou des sels de polysiloxanes, présentant des groupes amino, avec des acides gras à longues chaînes.

Selon l'invention, on préfère un procédé qui consiste
5 en ce que le mélange réactionnel du premier remplissage contient comme agent porogène une quantité d'eau représentant 0,1 à 10 % du poids du mélange réactionnel.

On préfère en outre que le mélange réactionnel du second remplissage et éventuellement du troisième remplissage soit additionné
10 d'un agent desséchant de la classe des zéolites.

Le mélange réactionnel du premier remplissage contient comme porogène un composé fournissant du CO_2 et éventuellement un agent interne de démoulage, qui peut être combiné avec un agent externe de démoulage ou être remplacé par un agent externe de
15 démoulage.

Le CO_2 provenant du premier processus de remplissage permet de réguler la porosité de la surface du coeur ou noyau de manière que la partie de l'agent externe de démoulage éventuellement utilisé lors du premier remplissage et qui parvient à la surface du
20 coeur ou noyau puisse pénétrer à l'intérieur de ce coeur pour permettre une adhérence optimale entre le coeur et la couche de couverture. Le reste de l'agent externe de démoulage, qui demeure à la surface de la cavité du moule, facilite le démoulage de la pièce composite.

Le mélange réactionnel du ou des remplissages suivant(s) contient souvent un agent spécial de dessiccation, comme de l'aluminosilicate de sodium, de l'aluminosilicate de potassium, de l'aluminosilicate de sodium et de potassium, que l'on ajoute éventuellement sous forme empâtée dans de l'huile de ricin pour obtenir une pâte
30 à 50 %.

Comme constituants des mélanges réactionnels à utiliser selon l'invention, on utilise :

1. pour le mélange réactionnel du premier remplissage, des polyisocyanates aromatiques, tels qu'ils ont été décrits par exemple
35 par W. Siefken dans "Justus Liebigs Annalen der Chemie", 562, pages 75 à 136, par exemple ceux de formule :



dans laquelle

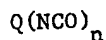
n vaut 2 à 4, avantageusement 2, et

Q est un radical d'hydrocarbure aromatique comportant 6 à 15,
avantageusement 6 à 13, atomes de carbone,

5 par exemple ceux qui ont été décrits dans DE-A-2 737 951, pages
24 à 26.

On préfère particulièrement pour le premier remplissage, en
règle générale, les polyisocyanates que l'on peut facilement
obtenir à l'échelle industrielle, par exemple le 2,4- et le
10 2,6-diisocyanate de toluylène, ainsi que les mélanges quelcon-
ques de ces isomères ("TDI"), des polyisocyanates de polyméthylène-
polyphényles, tels qu'on les prépare par condensation aniline/for-
maldéhyde puis phosgénation ("MDI brut") et des polyisocyanates
présentant des groupes carbodiimides, des groupes uréthannes, des
15 groupes allophanates, des groupes isocyanurates, des groupes urées
ou des groupes biurets ("isocyanates modifiés"), en particulier
les polyisocyanates modifiés qui dérivent du 2,4- et/ou du 2,6-
diisocyanate de toluylène ou du 4,4'- et/ou du 2,4'-diisocyanate
de diphénylméthane.

20 Pour le second et éventuellement le troisième remplissage, on
utilise des polyisocyanates aliphatiques et cycloaliphatiques
et/ou des polyisocyanates mixtes aliphatiques/cycloaliphatiques,
tels qu'ils sont décrits par exemple par W. Siefken dans "Justus
Liebig's Annalen der Chemie", 562, pages 75 à 136, par exemple
25 ceux de formule



dans laquelle

n vaut 2 à 4, avantageusement 2, et

30 Q est un radical d'hydrocarbure aliphatique comportant 2 à 18,
avantageusement 6 à 10, atomes de carbone, ou un radical
d'hydrocarbure cycloaliphatique comportant 4 à 15, avanta-
geusement 5 à 10, atomes de carbone,

par exemple du diisocyanate d'éthylène, du 1,4-diisocyanate de
tétraméthylène, du 1,6-diisocyanate d'hexaméthylène, du 1,12-diiso-
35 cyanate de dodécane, du 1,3-diisocyanate de cyclobutane, du
1,3- et du 1,4-diisocyanate de cyclohexane ainsi que des mélanges

- quelconques de ces isomères, du 1-isocyanato-3,3,5-triméthyl-5-isocyanatométhyl-cyclohexane (DE-B-1 202 785, brevet US-A-3 401 190), du 2,4- et du 2,6-diisocyanate d'hexahydrotolylène ainsi que des mélanges quelconques de ces isomères, du 1,3-
5 et/ou du 1,4-diisocyanate d'hexahydrophénylène, du 2,4'- et/ou du 4,4'-diisocyanate de perhydrodiphénylméthane.
2. Comme constituant des mélanges réactionnels à utiliser selon l'invention, on peut citer en outre des composés comportant au moins deux atomes d'hydrogène pouvant réagir avec les isocyanates
10 et ayant un poids moléculaire compris entre 400 et 10 000. On entend par là, en plus des composés présentant des groupes amino, des groupes thiol ou des groupes carboxyles, des composés présentant de préférence des groupes hydroxyles, et présentant notamment 2 à
15 8 groupes hydroxyles, spécialement ceux dont le poids moléculaire se situe entre 1 000 et 10 000, avantageusement entre 2 000 et 6 000, par exemple les polyesters, polyéthers, polythioéthers, polyacétals, polycarbonates et polyesteramides présentant au moins
2, en règle générale 2 à 8, mais avantageusement 2 à 4, groupes hydroxyles, tels qu'on les connaît en soi pour la préparation de
20 polyuréthanes homogènes et cellulaires.

Les composés en cause sont décrits par exemple dans DE-A-2 737 951, pages 26 à 29.

- Avant leur utilisation dans un procédé de polyaddition avec des polyisocyanates, les composés polyhydroxylés en cause peuvent
25 encore être modifiés de façons des plus diverses : c'est ainsi que, selon DE-A-2 210 839 (brevet US-A-3 849 515) et selon DE-A-2 544 195, on peut condenser un mélange de divers composés polyhydroxylés (formé par exemple d'un polyétherpolyol et d'un polyesterpolyol) par éthérification en présence d'un acide fort pour obtenir un polyol à poids
30 moléculaire élevé, et qui se compose de divers segments reliés par des ponts éther-oxyde. Il est possible aussi, par exemple selon DE-A-2 559 372, d'introduire dans les composés polyhydroxylés des groupes amides ou, selon DE-A-2 620 487, d'y introduire des groupes triazines par réaction avec des esters d'acides cyaniques polyfonction-
35 nels. Par réaction d'un polyol avec une quantité, inférieure à l'équivalence, d'un diisocyanatocarbodiimide puis réaction des groupes

carbodiimides avec une amine, un amide, un phosphite ou un acide carboxylique, on obtient des composés polyhydroxylés présentant des groupes guanidines, phosphonoformamidines, ou acrylurées (DE-A-2 714 289, DE-A-2 714 292 et DE-A-2 714 293).

- 5 Il est particulièrement intéressant dans certains cas, de transformer, par réaction avec l'anhydride de l'acide isatique, des composés polyhydroxylés à poids moléculaire élevé entièrement ou partiellement en les esters correspondants de l'acide anthranilique, comme décrit dans DE-A-2 019 432 et DE-A-2 619 840
- 10 ou dans les brevets US-A-3 808 250, US-A-3 975 428 et US-A-4 016 143. On obtient de cette façon des composés à poids moléculaire élevé comportant des groupes amino aromatiques terminaux.

- Par réaction de prépolymères comportant des groupes NCO avec des èneamines, des aldimines et des cétimines présentant
- 15 des groupes hydroxyles puis hydrolyse, on obtient selon DE-A-2 546 536 ou selon le brevet US-A-3 865 791 des composés à poids moléculaire élevé présentant des groupes amino terminaux. D'autres procédés de préparation de composés à poids moléculaire élevé, comportant des groupes amino ou hydrazideterminaux, sont décrits dans DE-A-1 694 152
- 20 (brevet US-A-3 625 871).

- Selon l'invention, on peut utiliser éventuellement aussi les composés polyhydroxylés qui contiennent, sous forme finement dispersée ou dissoute, des produits de polyaddition ou de polycondensation ou des polymères à poids moléculaire élevé (voir par
- 25 exemple DE-A-2 737 951, page 31).

- Des composés polyhydroxylés, modifiés par des polymères vinyliques, tels qu'on les obtient par exemple par polymérisation du styrène et de l'acrylonitrile en présence de polyéthers (brevets US-A-3 383 351, US-A-3 304 273, US-A-3 523 093 et
- 30 US-A-3 110 695; demande DE-B-1 152 536) ou de polycarbonate-polyols (brevets DE-C-1 769 795 et US-A-3 637 909) conviennent également pour le procédé selon l'invention. Lorsqu'on utilise des polyéther-polyols qui ont été modifiés selon DE-A-2 442 201, DE-A-2 644 922 et DE-A-2 646 141 par copolymérisation de greffage avec des esters
- 35 d'acides vinylphosphoniques et éventuellement avec du (méth)acrylonitrile, du (méth)acrylamide ou des esters d'acide (méth)acrylique

contenant des groupes fonctionnels OH, on obtient des matières plastiques ayant une inflammabilité particulièrement grande. On peut utiliser de façon particulièrement avantageuse des composés polyhydroxylés, dans lesquels des groupes carboxyles monomères ont été
5 introduits par polymérisation de greffage radicalaire à l'aide d'acides carboxyliques insaturés et éventuellement d'autres monomères à insaturation éthylénique (DE-A-2 714 291, DE-A2-739 620 et DE-A-2 654 746) en combinaison avec des charges minérales.

Des représentants des composés cités à utiliser selon
10 l'invention sont décrits par exemple dans "High Polymers", volume XVI, "Polyuréthanes, Chemistry and Technology" [hauts polymères; polyuréthanes, Chimie et Technologie]; de Saunders-Frisch, publié chez Interscience Publishers, New York, Londres, tome I, 1962, pages 32 à 42 et pages 44 à 54, et tome II, 1964, pages 5 et 6 et 198 et 199,
15 ainsi que dans "Kunststoff-Handbuch", [manuel des matières plastiques], tome VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, Munich, 1966, par exemple aux pages 45 à 71. Bien entendu, on peut utiliser des mélanges des composés précités comportant au moins deux atomes d'hydrogène
20 pouvant réagir avec des isocyanates et ayant un poids moléculaire compris entre 400 et 10 000, par exemple des mélanges de polyéthers et de polyesters.

Il est particulièrement avantageux ainsi de combiner dans certains cas les uns avec les autres des composés polyhydroxylés à bas point de fusion et des composés polyhydroxylés à point élevé
25 de fusion (DE-A-2 706 297).

3. Comme constituant, on peut utiliser en outre des composés comportant au moins deux atomes d'hydrogène pour réagir avec les isocyanates et présentant un poids moléculaire compris entre 32
30 et 400. On entend également dans ce cas des composés présentant des groupes hydroxyles et/ou des groupes amino et/ou des groupes thiols et/ou des groupes carboxyles, avantageusement des composés présentant des groupes hydroxyles et/ou des groupes amino, et qui servent d'agent d'allongement des chaînes ou d'agent de
35 réticulation. Ces composés présentent en général 2 à 8, avantageusement 2 à 4, atomes d'hydrogène pouvant réagir avec les isocyanates.

On peut utiliser aussi dans ce cas des mélanges de différents composés comportant au moins deux atomes d'hydrogène pouvant réagir avec les isocyanates et ayant un poids moléculaire compris entre 32 et 400.

5 Comme exemples de tels composés, on peut citer les composés indiqués à la page 30 de DE-A-2 737 951.

Comme polyols à bas poids moléculaire, on peut citer aussi selon l'invention les mélanges d'hydroxyaldéhydes et d'hydroxy-cétones ("Formose") ou les polyalcools que l'on obtient par réduction ("Formit"), tels qu'on les obtient par l'auto-condensation
10 de l'hydrate de formaldéhyde en présence de composés de métaux comme catalyseur et de composés pouvant former des énediols comme co-catalyseur (DE-A-2 639 084, DE-A-2 714 084, DE-A-2 714 104, DE-A-2 721 186, DE-A-2 738 154 et DE-A-2 738 512). Pour obtenir
15 des matières plastiques résistant mieux à la flamme, on utilise ces formoses avantageusement en combinaison avec des générateurs d'aminoplastes et/ou des phosphites (DE-A-2 738 513 et DE-A-2 738 532). On peut citer aussi selon l'invention, comme constituant polyol,
20 des solutions de produits de polyaddition de polyisocyanates, en particulier de polyuréthane-urées présentant des groupes ioniques et/ou de polyhydrazodicarboxamides, dans des polyalcools à bas poids moléculaire (DE-A-2 638 759).

Comme agent d'allongement des chaînes, on peut utiliser aussi selon l'invention des composés comme le 1-mercapto-3-amino-
25 propane, des aminoacides éventuellement substitués, par exemple la glycine, l'alanine, la valine, la sérine et la lysine, ainsi que des acides dicarboxyliques éventuellement substitués, par exemple l'acide succinique, l'acide adipique, l'acide phtalique, l'acide 4-hydroxyphtalique et l'acide 4-aminophtalique.

30 En outre, on peut utiliser également, à titre de ce qu'on appelle des agents d'interruption des chaînes, des composés monofonctionnels à l'égard des isocyanates, présents en des quantités de 0,01 à 10 % en poids, par rapport à l'extrait sec de poly-
35 uréthane. De tels composés monofonctionnels sont par exemple des monoamines comme la butylamine et la dibutylamine, l'octylamine, la stéarylamine, la N-méthylstéarylamine, la pyrrolidine, la

pipéridine et la cyclohexylamine; des monoalcools comme le butanol, le 2-éthylhexanol, l'octanol, le dodécanol, les divers alcools amyliques, le cyclohexanol, l'éther monoéthylique de l'éthylène-glycol.

- 5 Comme agent porogène à utiliser également, éventuellement, pour le mélange réactionnel du second et éventuellement du troisième remplissage, on peut citer par exemple :

L'eau et/ou des substances minérales ou organiques facilement volatiles et pouvant servir d'agent porogène. Comme
10 agent porogène organique, on peut citer par exemple l'acétone, l'acétate d'éthyle, des alcanes à substituants halogénés comme le chlorure de méthylène, le chloroforme, le chlorure d'éthylidène, le chlorure de vinylidène, le monofluorotrichlorométhane, le chlorodifluorométhane, le dichlorodifluorométhane, ainsi que le butane,
15 l'hexane, l'heptane ou l'oxyde de diéthyle; comme agents minéraux porogènes, par exemple l'air, CO_2 ou N_2O . On peut obtenir aussi un effet de gonflement par addition de composés qui se décomposent à des températures supérieures à la température ambiante en dégageant des gaz, par exemple de l'azote, par exemple des composés
20 azoïques comme l'azodicarboxamide ou l'azoisobutyronitrile. D'autres exemples d'agents porogènes ainsi que des détails sur l'utilisation des agents porogènes sont décrits dans "Kunststoff-Handbuch", tome VII, publié par Vieweg et Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag Munich, 1966, par exemple aux pages 108 et 109, 453 à 455 et 507 à 510. On peut
25 ajouter aux mélanges réactionnels à utiliser selon l'invention les adjuvants et additifs usuels dans la chimie des polyuréthannes. Il est par exemple question ainsi des catalyseurs produisant des groupes uréthane et/ou isocyanurate de nature connue en soi, par exemple ceux qui ont été décrits dans DE-A-2 737 951 (pages 32 et 33).

- 30 D'autres représentants de catalyseurs à utiliser selon l'invention, ainsi que des détails sur le mode d'action des catalyseurs, sont décrits dans "Kunststoff-Handbuch", tome VII, publiés par Vieweg et Höchtlen chez Car-Hanser Verlag Munich, 1966, par exemple aux pages 96 à 102.

- 35 On utilise les catalyseurs en règle générale en une quantité comprise entre 0,001 et 10 % en poids, par rapport à la

quantité totale des composés comportant au moins deux atomes d'hydrogène pouvant réagir avec les isocyanates.

On peut également utiliser aussi des additifs tensioactifs, comme des émulsifiants et des stabilisants de la mousse, des agents retardant la réaction et d'autres additifs (voir pour tous ces additifs DE-A-2 373 951, page 34).

D'autres exemples d'additifs tensioactifs à utiliser éventuellement selon l'invention et de stabilisants de mousse ainsi que de régulateurs des cellules, d'agents de retard de réaction, de stabilisants, de substances empêchant la flamme, de plastifiants; de colorants et de charges ainsi que de substances à action fongicide et bactéricide, ainsi que des détails sur les modes d'utilisation et d'action de ces additifs sont décrits dans "Kunststoff-Handbuch", tome VII publiés sur Vieweg et Höchtlen chez Carl-Hanser-Verlag, Munich, 1966, par exemple aux pages 103 à 113.

Comme déjà décrit, on introduit à certains intervalles de temps les mélanges réactionnels dans un moule fermé. Au mélange réactionnel du premier remplissage, on ajoute en règle générale un agent interne et/ou externe de démoulage connu en soi (voir, par exemple, les brevets US-A-3 726 952, US-A-4 024 090, US-A-4 033 912, US-A-4 058492, US-A-4 098 731 et US-A-4 588 537, la demande DE-A-2 307 589, le brevet GB-A-1 365 215).

Au mélange réactionnel du second et éventuellement du troisième remplissage, on ajoute un agent interne de démoulage de la nature spéciale indiquée.

Les produits du procédé peuvent servir, par exemple, d'éléments de construction dans le secteur de l'automobile, du mobilier, des appareils d'électronique et phoniques.

Exemples

On introduit les mélanges réactionnels, à l'aide d'une installation d'introduction dosée sous pression élevée, successivement (à un intervalle de temps d'environ 1 minute) dans un moule métallique de 1650 cm³ de capacité, et on les y solidifie dans les conditions suivantes :

température de la matière première : 20 à 50°C,
température du moule : 55 à 75°C
pression (lors du mélange) : 100 à 250 bars.

Dans le moule ouvert, on projette par pulvérisation, avant l'introduction des charges engendrant la matière plastique moussable et réactive de remplissage, un agent externe de démoulage (huiles, matières grasses, cires [en dissolution dans des solvants convénables, comme des halogénoalcanes]).

Le temps de formage est de 2 à 4 minutes.

1. Mélanges réactionnels du premier remplissage.

Constituant polyol 1

- 43 % de polyéther dérivant de l'oxyde de propylène et démarré sur de l'éthylènediamine (indice de OH 630)
- 8,5 % d'un produit d'addition de l'oxyde de propylène sur le triméthylolpropane (indice de OH 930)
- 27 % d'un polyéther dérivé de l'oxyde de propylène et de l'oxyde d'éthylène, démarré sur du triméthylolpropane (indice de OH 35)
- 17,5 % d'un polyester dérivant de l'acide adipique, de l'anhydride phtalique, de l'acide oléique et du triméthylolpropane (indice de OH 385)
- 1,7 % d'oléate dérivant de 1 mole d'acide oléique et de 1 mole d'amine-amide (1 mole d'acide oléique + 1 mole de 3-diméthylaminopropylamine-1)
- 2,3 % d'un copolymère de type polysiloxane/poly(oxyde d'alkylène)
Indice de OH 427
Viscosité à 25°C : 60 000 mPa.s.

Constituant polyol 2

- 28,8 % d'un produit d'addition d'oxyde d'éthylène sur le triméthylolpropane (indice de OH 550)
- 5,9 % d'un polyester dérivant de l'acide adipique et de l'acide phtalique, d'une part, et du triméthylolpropane, d'autre part (indice de OH 385)
- 2,1 % d'un polyester dérivant de 6 moles de l'acide oléique, 1 mole d'acide adipique, et 2,5 moles de pentaérythritol (indice de OH 45)
- 0,4 % d'un activateur de type amine
- 0,6 % d'un copolymère de type polysiloxane/poly(oxyde d'alkylène),

51,2 % d'hydroxyde d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_3$)

10,0 % de polyphosphate d'ammonium

indice de OH : 186

viscosité à 25°C : 23 000 mPa.s

5 Constituant polyol 3

43,1 % d'un produit d'addition de l'oxyde de propylène sur le triméthylolpropane (indice de OH 650)

26,0 % d'un produit d'addition de l'oxyde de propylène sur le triméthylolpropane (indice de OH 380)

10 2,8 % d'un polyéther dérivant de l'oxyde de propylène et de l'oxyde d'éthylène, démarré sur du triméthylolpropane (indice de OH 35)

19,3 % d'un copolymère styrène/acrylonitrile

15 4,3 % d'un oléate dérivant d'une mole de l'acide oléique et d'une mole d'amine-amide (1 mole d'acide oléique et 1 mole de 3-diméthylaminopropylamine-1)

1,6 % d'un activateur de type amine,

2,9 % d'un copolymère de type polysiloxane - poly(oxyde d'alkylène)
indice de OH : 380

20 viscosité à 25°C : 5 600 mPa.s.

Constituant isocyanate 1

Polyisocyanate de polyméthylènepolyphényle

teneur en isocyanate : 31 %

viscosité à 25°C : 130 mPa.s

25 Constituant isocyanate 2

39,5 % du constituant isocyanate 1

50,5 % d'hydroxyde d'aluminium

9,5 % de polyphosphate d'ammonium

0,5 % d'aluminosilicate de sodium

30 teneur en isocyanate : 12,24 %

viscosité à 25°C : 18 000 mPa.s

2. Agent porogène pour la première charge de remplissage

0,6; 1,2 et 3 % d'eau (par rapport au constituant polyol) ou

1 % de pyrocarbonate de diéthyle ou de diméthyle (par rapport au constituant isocyanate)

35

ou

10 % d'anhydride de l'acide isophtalique et de bis-carbonate
d'éthyle (par rapport au constituant isocyanate)

Formulation 1 : 100 parties en poids du constituant polyol 1

1,2 partie en poids d'eau

5

134 parties en poids du constituant isocyanate 1

Formulation 2 : 100 parties en poids du constituant polyol 1

114 parties en poids du constituant isocyanate 1

1,2 partie en poids de pyrocarbonate de diméthyle

Formulation 3 : 100 parties en poids du constituant polyol 1

10

0,6 partie en poids d'eau

124 parties en poids du constituant isocyanate 1

13 parties en poids d'anhydride de l'acide iso-
phtalique et de bis-carbonate
d'éthyle.

15

Les formulations 4 et 5 suivantes se caractérisent en
outre par l'absence de tendance à la déformation de la pièce moulée
en la matière plastique terminée.

Formulation 4 : 100 parties en poids du constituant polyol 2

1,2 partie en poids d'eau

20

175 parties en poids du constituant isocyanate 2

Formulation 5 : 100 parties en poids du constituant polyol 3

1,2 partie en poids d'eau

120 parties en poids du constituant isocyanate 1

3. Mélanges réactionnels pour le second remplissage

25

Constituant polyol 4 (à titre comparatif)

indice de OH : 606

viscosité à 25°C 2 000 mPa.s

consistant en

30

78,4 % d'un produit d'addition de l'oxyde de propylène sur le
triméthylolpropane (indice de OH : 550)

13,8 % de diéthanolamine

0,9 % d'un copolymère de type polysiloxane/poly(oxyde d'alkylène)

0,9 % d'un polycarboxylate de polyalkyl-étain
 6,0 % d'un pigment brun, empâté dans un produit d'addition de
 l'oxyde d'éthylène sur du triméthylolpropane (indice de
 OH 460)

5 Constituant isocyanate 3

50 % de diisocyanate d'hexaméthylène trimérisé

(teneur en NCO : 21,5 %)

50 % de diisocyanate d'isophorone (teneur en NCO : 37,8 %)

Formulation 6 (formulation de comparaison)

10 100 parties en poids du constituant polyol 4

168 parties en poids du constituant isocyanate 3

Adhérence entre la pièce composite en matière plastique et la
 paroi de la cavité du moule.

Constituant polyol 5 (à titre comparatif)

15 44,8 % d'un produit d'addition de l'oxyde de propylène sur le
 triméthylolpropane (indice de OH : 150)

44,8 % d'un produit d'addition de l'oxyde de propylène sur le
 triméthylolpropane (indice de OH : 550)

1,8 % d'un copolymère de type polysiloxane/poly(oxyde d'alkylène),

20 2,8 % d'un polycarboxylate de polyalkyl-étain

5,8 % d'un pigment brun empâté dans un produit d'addition de
 l'oxyde d'éthylène sur le triméthylolpropane (indice de
 OH 460)

Indice de OH : 655

25 Viscosité à 25°C 4 000 mPa.s

Formulation 7 (formulation de comparaison)

100 parties en poids du constituant polyol 5

182 parties en poids du constituant isocyanate 3

Adhérence entre la pièce composite en matière plastique et la
 paroi de la cavité du moule.

30 Constituant polyol 6

39,5 % d'un produit d'addition de l'oxyde de propylène sur le
 triméthylolpropane (indice de OH 850)

39,5 % d'un produit d'addition de l'oxyde de propylène sur le
 triméthylolpropane (indice de OH 550)

35 7,9 % d'hydroxy-polysiloxane (indice de OH 100)

1,5 % d'un copolymère de type polysiloxane / poly(oxyde d'alkylène)

4,0 % d'un aluminosilicate de sodium à 50 % dans de l'huile de ricin (indice de OH 90)

2,4 % d'un polycarboxylate de polyalkyl-étain

- 5 5,1 % d'un pigment brun empâté dans un produit d'addition de l'oxyde d'alkylène sur du triméthylolpropane (indice de OH 460)

Indice de OH : 588

: Viscosité à 25°C : 3 800 mPa.s

10 Formulation 8

100 parties en poids du constituant polyol 6

163 parties en poids du constituant isocyanate 3.

Les résultats des essais sont décrits dans le tableau suivant.

TABLEAU

Exemple	1 ^{er} rem- plissage (noyau)	2 ^e remplis- sage (couche de couverture)	Masse volu- mique totale (g/cm ³)	Démoulage	Dureté de sur- face (Shore D)	Qualité de surface	Remarques
compara- tif 1	Formulation 1 594 g	Formulation 6 396 g	0,6	Adhérence, destruction de la pièce composite	-	-	-
1	Formulation 1 594 g	Formulation 8 396 g	0,6	parfait	81-82	couche de couver- ture + solide à la lumière, de couleur stable, stable aux intempéries	
2	Formulation 4 594 g	Formulation 8 396 g	0,8	"	"	"	Indéformable avec revête- ment d'un seul côté
3	Formulation 2 594 g	Formulation 8 396 g	0,6	"	"	"	
4	Formulation 3 594 g	Formulation 8 396 g	0,6	"	"	"	
5	Formulation 5 594 g	Formulation 8 396 g	0,6	"	"	"	
compara- tif 2	Formulation 1	Formulation 7	0,6	Adhérence, destruction de la pièce composite	"	-	

* Essai sur appareil "Matherometer" (résistance aux intempéries) : après 2 000 heures 93 % de brillant résiduel selon Gardner

Essai en présence d'un tube au xénon : 500 h de cet essai au xénon 1200 - pas de variation de couleur; brillant inaltéré.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'une pièce composite en matière plastique cellulaire, présentant des groupes uréthannes ou des groupes isocyanurates, ou des groupes uréthannes et des groupes isocyanurates, pièce solide à la lumière et de couleur stable, par introductions successives dans le temps de plusieurs mélanges réactionnels conduisant à l'obtention d'une pièce composite en matière plastique dans un moule fermé à cavité invariable avec fixation, par adhérence et formation de couche des mélanges réactionnels ayant réagi, procédé selon lequel on fait mousser au moins une couche, et après introduction d'une première charge de remplissage formée d'un mélange réactionnel pouvant mousser, on introduit un second et éventuellement un troisième remplissage formé d'un mélange réactionnel pouvant éventuellement mousser, avec compression du premier remplissage et fixation, avec formation de couche sur ce premier remplissage dans le moule, lorsque le premier remplissage a atteint au moins un état pouvant résister à la pénétration mais étant encore compressible, procédé caractérisé en ce que :
1. comme mélange réactionnel du premier remplissage, on utilise un mélange réactionnel formé de a) des polyisocyanates aromatiques présentant une teneur en NCO de 5 à 50 % en poids, b) des composés comportant au moins deux atomes d'hydrogène pouvant réagir avec les isocyanates, ayant un poids moléculaire compris entre 32 et 10 000, selon un rapport entre les équivalents de a) et de b) compris entre 0,8:1 et 5:1, et c) éventuellement des adjuvants et additifs usuels, mélange auquel on a ajouté comme agent porogène un composé fournissant CO_2 , présent en une quantité de 0,1 à 20 % en poids (par rapport au mélange réactionnel), en présence d'un agent interne ou externe, ou d'un agent interne et d'un agent externe, de démoulage, et
2. on utilise comme mélange réactionnel du second et éventuellement du troisième remplissage un mélange formé de a) des polyisocyanates aliphatiques ou cycloaliphatiques, ou aliphatiques et cycloaliphatiques, ayant une teneur en NCO de 10 à 50 % en poids, b) des composés comportant au moins deux atomes d'hydrogène pouvant réagir avec les isocyanates, d'un poids moléculaire compris entre

- 32 et 10 000, selon un rapport entre les équivalents de a) et de b) compris entre 0,8:1 et 5:1 et c) éventuellement des adjuvants et additifs usuels et éventuellement des agents porogènes, mélange auquel on a ajouté un agent interne de démoulage, qui consiste
- 5 en des polysiloxanes, des hydroxypolysiloxanes ou des sels de polysiloxane présentant des groupes amino avec des acides gras à longue chaîne.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le mélange réactionnel du premier remplissage contient comme
- 10 agent porogène de l'eau présente en une quantité de 0,1 à 10 % en poids (par rapport au mélange réactionnel).
3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'on a ajouté au mélange réactionnel du second remplissage et éventuellement du troisième remplissage un agent de séchage
- 15 choisi dans la classe des zéolites.